

DERWENT-ACC-NO: 1978-42870A

DERWENT-WEEK: 197824

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyolefin-lined steel pipe prodn. -  
or reparation of  
steel pipe buried in ground

PRIORITY-DATA: 1976JP-0123710 (October 14, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 53049079 A	May 4, 1978	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): B29C027/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53049079A

BASIC-ABSTRACT:

The method comprises inserting a double layered pipe, obtd. by forming an adhesive layer on the outer surface of a pipe, composed of silanol condensing catalyst and denatured polyolefin obtd. by chemically bonding a silane (I) to (chloro)polyethylene or a copolymer of ethylene and a small proportion of propylene, butyrene and/or hexene-1, onto a steel pipe and adhering the pipe to the inside of the steel pipe by pouring hot water or steam into the pipe.

(I) is of formula RR'SiY<sub>2</sub> (where R is monovalent olefinically unsatd. gp. composed of C, H and opt. O, and bonded to silica through an -Si-C- bond (e.g. vinyl, allyl, butenyl, cyclohexenyl etc.); Y is hydrolysable organic gp. selected from 1-5C alkoxy(alkoxy), 1-5C acyloxy and 1-13C

oxime (e.g.

(m)ethoxy, butoxy, formyloxy, acetoxy, etc); and R' is monovalent aliphatic

satd. group or as R or Y, (e.g. (m)ethyl, propyl, tetradecyl, phenyl, benzyl, etc.).

Pref. adhesive is a hot melt adhesive. The polyolefin pipe and steel pipe are adhered strongly and the prod. can be used for long periods without damage from creep, etc.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1) :

The method comprises inserting a double layered pipe, obtd. by forming an adhesive layer on the outer surface of a pipe, composed of silanol condensing catalyst and denatured polyolefin obtd. by chemically bonding a silane (I) to (chloro)polyethylene or a copolymer of ethylene and a small proportion of propylene, butyrene and/or hexene-1, onto a steel pipe and adhering the pipe to the inside of the steel pipe by pouring hot water or steam into the pipe.

Basic Abstract Text - ABTX (3) :

Pref. adhesive is a hot melt adhesive. The polyolefin pipe and steel pipe are adhered strongly and the prod. can be used for long periods without damage from creep, etc.

Title - TIX (1) :

Polyolefin-lined steel pipe prodn. - or reparation of steel pipe buried in ground

Standard Title Terms - TTX (1) :

POLYOLEFIN LINING STEEL PIPE PRODUCE REPAIR STEEL PIPE

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—49079

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 29 C 27/10  
B 29 C 27/16

識別記号

⑫日本分類  
25(5) L 22

厅内整理番号  
7311—37

⑬公開 昭和53年(1978)5月4日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法

⑮発明者 矢野俊孝

高槻市藤の里町32番5号

⑯特許 昭51—123710

同

高山佳昌

⑰出願 昭51(1976)10月14日

高槻市野田3丁目36番39号

⑱発明者 森鎌保昌

⑲出願人 積水化学工業株式会社

寝屋川市三井が丘1丁目1番2号

大阪市北区絹笠町2番地

明細書

発明の名称

ポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法

特許請求の範囲

1 一般式 RR' S1<sup>1/2</sup> (式中 R はケイ素一炭素結合によつてケイ素に結合する、炭素、水素および場合によつては酸素からなる 1 個のオレフィン性不飽和基を表わし、R' は 6 個より少ない炭素原子を有するアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基およびアシロキシ基および 1~4 個よりも少ない炭素原子を有するオキシム基から選ばれた加水分解しうる有機基を表わし、そして R' は脂肪族性不飽和のない 1 個の炭化水素基、前記 R 又は前記 R' を表わす) で表わされるシランがポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブチレンおよびヘキセンー 1 の群より選ばれた一種又は二種以上の少量割合のモノマーとの共重合体又は塩素化ポリエチレンと化学的に結合した活性ポリオレフィンと、シラノール複合触媒とか

らなるパイプの外面に接着剤層が形成された二層パイプを鋼管内に挿入し、該パイプ内に水蒸気又は熱水を注入し加熱加圧することにより該パイプを上記鋼管の内面に密着することを特徴とするポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法。

2 パイプが熱被覆により接続された長尺パイプである特許請求の範囲第 1 項記載の製造方法。

3 接着剤層がホットメルト型接着剤よりなる特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の製造方法。

4 パイプが変形されたものである特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項又は第 3 項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィンで裏打ちされた鋼管の製造方法に関するものであり特に長尺管の裏打をするのに好適でありかつポリオレフィンと鋼管との接着性の良い鋼管の製造方法に関するものである。

従来架橋ポリオレフィン裏打ち鋼管は被ライニング鋼管の内径よりも数倍大きい外径の架橋ポリオレフィン管を延伸縮径して前記鋼管の内径

よりも0.5~3mm程度小さい外径を有する熱膨張性架橋ポリオレフィン管を製造し該ポリオレフィン管を前記鋼管内に挿入して、複合管としたのち、該複合管の一端から他端方向に順次加熱することにより、該ポリオレフィン管を熱膨張して鋼管の内面に圧着させることにより製造されている。しかしながらこの製造方法においては複合管の一端から他端まで順次に均一かつもれなく加熱する必要があり、該処理は非常に手間がかかりかつ面倒である。又鋼管が架橋ポリオレフィン管よりも長い場合には該ポリオレフィン管同志を熱融着等の方法により接続する必要があるが、該ポリオレフィン管は架橋ポリオレフィンであるため接着強度が弱く、鋼管に挿入する際あるいは、加熱膨張する際に融着部が破断したり、長期間使用している間にタリーピンプ劣化を生じ融着部から損傷してくる等の欠点があり又該ポリオレフィン管を鋼管に挿入する際に該ポリオレフィン管に傷がはいり、その部分から長期間使用しているうちに劣化してくる

とか、該ポリオレフィン管と鋼管との接着強度が充分でなく剥離が生じて前記劣化部分からたれ下りが生じたり、破れ目より水等が侵入し鋼管が腐食したり該ポリオレフィン管が収縮したりするという欠点を有していた。

本発明の目的は上述のような欠点を解消し、裏打ちのポリオレフィン管と鋼管の接着強度が大きく、又該ポリオレフィン管同志の接着力が大きくかつ、耐熱性、耐水性、耐候性、耐有機溶剤性等の物性の優れたポリオレフィン裏打ち鋼管の簡単な製造方法を提供することにある。

即ち本発明の要旨は一般式 $RR'Si\frac{1}{2}$  (式中Rはケイ素-炭素結合によつてケイ素に結合する、炭素、水素および場合によつては酸素からなる1個のオレフィン性不飽和基を表わし、R'は6個より少ない炭素原子を有するアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基およびアシロキシ基および1~4個よりも少ない炭素原子を有するオキシム基から選ばれた加水分解しうる有機基を表わし、そしてR'は脂肪族性不飽和のない1個

の炭化水素基、前記R又は前記R'を表わす)で表わされるシランがポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブチレンおよびヘキセン-1の群より選ばれた一種又は二種以上の小量割合のモノマーとの共重合体又は塩素化ポリエチレンと化学的に結合した変性ポリオレフィンと、シラノール縮合触媒とからなるパイプの外面に接着剤層が形成された二層パイプを鋼管内に挿入し、該パイプ内に水蒸気又は熱水を注入し加熱加圧することにより該パイプを上記鋼管の内面に密着することを特徴とするポリオレフィン裏打ち鋼管の製造方法に存する。

本発明において使用される変性ポリオレフィンとは一般式 $RR'Si\frac{1}{2}$ で表わされるシランが化学的に結合されたポリオレフィンを意味し、上記ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、エチレンと、プロピレン、ブチレンおよびヘキセン-1の群より選ばれた一種又は二種以上の少量割合(50重量%以下の)量のモノマーとの共重合体、塩素化ポリエチレン等があげられ、該

樹脂は単独で使用されてもよく、混合して使用されてもよい。

上記ポリオレフィンに化学的に結合されるシランは一般式 $RR'Si\frac{1}{2}$ で表わされ、式中Rはケイ素-炭素結合によつてケイ素に結合する、炭素、水素、および場合によつては酸素からなる1個のオレフィン性不飽和基を表わし、たとえばビニル基、アリル基、ブチニル基、シクロヘキセニル基、シクロベンタジエル基、シクロヘキサジエニル基、 $CH_2=O(C_2H_5)COO(C_2H_5)_2-$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2O(CH_3)_2-$ および $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2O(CH_3)_2-$ 等があげられ、特にビニル基が好適である。

又R'は6個より少ない炭素原子を有するアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基およびアシロキシ基および1~4個よりも少ない炭素原子を有するオキシム基のうちから選ばれた加水分解をしうる有機基を示し、たとえばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ホルミロキシ基、アセ

トキシ基、プロピオノキシ基、 $-O-N-C(CH_3)_3$ 、 $-O-N-C(CH_3)_2H_5$ 、 $-O-N-C(O_2H_5)_2$ 等があげられる。

$R'$ は脂肪族性不飽和のない1価の炭化水素基、前記R又は前記 $R'$ を示し、脂肪族性不飽和のない1価の炭化水素基の例としてはたとえばメチル基、エチル基、プロピル基、テトラデシル基、オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基等があげられる。

そして上記シランは好ましくは式R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>Siの構造を有しかつ3個の加水分解しうる有機基を含有するものであり、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリメトキシシランが最も好適に用いられる。又加水分解しうる基を2個しか含有しないシラン、たとえばビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランも好適に用いられる。

そしてシランは前記ポリオレフィン100重量部に対して0.1~2.0重量部、特に好ましくは0.5~1.0重量部用いられる。

アル端ジオクテイト、ジブチル端ジアセタイト、オクタン酸端、オレイン酸端、2-エチルヘキサン酸端、ナフテン酸コバルト、オクタン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸鉄等のカルボン酸の金属塩、チタン酸ビス(アセチルアセトニル)ジ-イソプロピル、ジイソプロポキシチタニウムジ(エチルアセトアセテイト)、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトラノニル、チタン酸エチレンクリコール等のチタニウムキレート化合物あるいはチタン酸アルキルおよびジルコン酸トラブチル等のジルコン酸アルキル等の有機金属化合物、エチルアミン、ヘキシリジアミン、ジブチルアミン、ビベリジン、エチレンジアミン、2-トルエンスルホン酸、酢酸等の有機塩基及び有機酸等があげられ、そしてジブチル端ジアセタイト、ジブチル端ジラウレイト等の有機錠化合物が特に好適に用いられる。該シラノール総合触媒は変性ポリオレフィン100重量部に対し0.01~5重量部の範囲で使用されるのが好ましい。

前述のポリオレフィンは上記シランがグラフトされ、変性ポリオレフィンとなされるのであるが、該グラフト化は公知のいかなる方法が用いられてもよいが、たとえば英國特許第1286460号に記載されているように前述のポリオレフィンと上記シランに140°C以上の温度においてポリオレフィンに選択ラジカル位置を発生させ得る化合物を添加し140°C以上に加熱することにより合成される。

上記化合物としては140°C以上の温度において6分以下の半減期を有するものが用いられ、たとえばジクミルバーオキサイド、メープルバーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等があげられる。

本発明において使用されるシラノール総合触媒とは、水の存在下にケイ素と結合している加水分解性のアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシロキシ基、オキシム基等を除去し、シロキサン結合を促進する作用を有するものであつて、たとえばジブチル錠ジラウレイト、ジブ

チル端ジオクテイト、ジブチル端ジアセタイト、オクタン酸端、オレイン酸端、2-エチルヘキサン酸端、ナフテン酸コバルト、オクタン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸鉄等のカルボン酸の金属塩、チタン酸ビス(アセチルアセトニル)ジ-イソプロピル、ジイソプロポキシチタニウムジ(エチルアセトアセテイト)、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトラノニル、チタン酸エチレンクリコール等のチタニウムキレート化合物あるいはチタン酸アルキルおよびジルコン酸トラブチル等のジルコン酸アルキル等の有機金属化合物、エチルアミン、ヘキシリジアミン、ジブチルアミン、ビベリジン、エチレンジアミン、2-トルエンスルホン酸、酢酸等の有機塩基及び有機酸等があげられ、そしてジブチル端ジアセタイト、ジブチル端ジラウレイト等の有機錠化合物が特に好適に用いられる。該シラノール総合触媒は変性ポリオレフィン100重量部に対し0.01~5重量部の範囲で使用されるのが好ましい。

前述の変性ポリオレフィンとシラノール総合触媒とは組成物となされ、パイプに形成され、さらに該パイプの外面に前記接着剤層が設けられて重層パイプとなされるのであるが、該成形方法はなんら限定されるものではなく、公知のいかなる方法が採用されても良く、たとえば変性ポリオレフィン押出機と接着剤押出機に二層押出金型を接続して連続的に二層パイプを成形する方法あるいはポリオレフィンパイプを成形し

該パイプの外側にホットメルト型接着剤シートを巻きつけて熱融着する方法等があげられる。そしてパイプの肉厚についてはなんら限定されるものではないが、内層の肉厚はつき合せ接合する際には SDR (パイプの平均内径を肉厚で割った値) が 4.0 以下が直くパイプを圧縮変形せしめる際には SDR が 8 以下では圧縮変形が困難であり、8 以上が好ましく、一般には SDR が 8 ~ 4.0 の範囲が好ましい。又外層の肉厚は該パイプを鋼管内に引き込む際外層が損傷するが該損傷が内層まで届かない程度の肉厚がありかつ該パイプと鋼管が大きさを接着力度をもつ程度の肉厚が好ましく 0.05 ~ 2.0 mm の範囲が好ましい。なおパイプ成形の際、成形性の向上等のために一般にパイプの成形の際に添加されている滑剤、安定剤、顔料、充填材等が加えられても良い。又該パイプの内側層はシラン変性ポリオレフインとシラノール結合触媒よりなるので該パイプは未架橋であるが水分があると架橋が進行するので、該パイプの保存には水分を

遮断しておく必要がある。

次に得られたパイプは鋼管内に挿入されるのであるが、本発明において挿入方法はなんら限定されるものではなく、公知のいかなる方法が採用されてもよいが、たとえば該パイプが鋼管の内壁に密着するように鋼管の内径よりもやや大きい外径を有する該パイプを該パイプの軟化温度より高くかつ流動温度より低い温度に加熱して、軸方向に延伸して、該鋼管の内径よりもやや小さい外径に縮径し冷却固定して挿入する方法あるいは鋼管の内径よりもやや大きい外径を有する該パイプを該鋼管の内径よりも小さく折りたたんで挿入する方法が好適に採用される。又上記パイプより鋼管の方が長い際には上記処理の前に該パイプ同志が接続されなければならぬが該接続はペイント接着法等公知の接着方法が採用され得る。

本発明においては次に該パイプ内に水蒸気あるいは熱水が注入され加熱加圧されるのである。該処理により前記延伸されたパイプは取締率極

し、又折りたたまれたパイプは折りたたむ前のパイプにもどるため該パイプは鋼管の内壁に密着して裏打ちされるのである。

該処理条件はなんら限定されるものではなく、前記変形されたパイプが鋼管に完全に密着しあつ変性ポリオレフインが完全に架橋するようになればよく、圧力は 1.0 kg/cm ~ 7.0 kg/cm さらに好ましくは 1.5 kg/cm ~ 5.0 kg/cm、温度は該変性ポリオレフインの軟化温度より高くかつ流動温度より低い温度、そして処理時間は 3 分 ~ 60 分に設定されるのが好ましい。

本発明においては上述の加熱膨張の終了後冷却されるが冷却方法はなんら限定されるものではなく公知のいかなる方法が用いられてもよいが、たとえば水蒸気あるいは熱水の注入を停止し水蒸気や熱水を抜き出しながら、常温の圧縮空気を送りこんで冷却する方法が採用されてよい。本発明のポリオレフイン裏打ち鋼管の製造方法は上述のような構成からなるので、二層パイプ同志を接合する際には、該変性ポリオレフイン

は未架橋であり、熱融着することにより非常に強固に接着され、鋼管に挿入したり、加熱膨張する際に接着力部が破断することもなく、又膨張後は変性ポリオレフインが架橋するので接着力部も架橋されさらに強固に接続され長時間使用している間にクリープ劣化を生じ接着力部から損傷していく等の可能性も全くないのである。

又該二層パイプは外層に接着力剤層を有しているので該二層パイプを鋼管に挿入する際に該二層パイプは内側の変性ポリオレフイン層が損傷することなく、長期間使用している間にクリープ劣化等を生ずる可能性がないのである。

又接着力剤層は水蒸気又は圧水が注入され加熱加圧される際に鋼管の内面に密着せしめられるので、該二層パイプと鋼管は大きな接着力度を有し、剥離部分が生じることもなく、前記のように該二層パイプは繰り返しにおいてもその他の部分においても劣化して破れ目が生じることもなく鋼管が腐食したり該二層パイプが取締するといふことは全くないのである。

又二層パイプは鋼管内に挿入され、該パイプ内に水蒸気あるいは熱水を注入し、加熱するだけで接合が行なわれて接合ポリオレフィンとなり、又、パイプの断面も簡単に行い得るのであるから本発明による接合ポリオレフィン裏打ち鋼管の製造は非常に簡単であり、又地下に埋設されたガス供給管や水道管等を内面裏打ちして補修することも非常に簡単かつ経済的にできるのである。

次に本発明の製造方法の実施例について説明する。なお以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 実施例

高密度ポリエチレン	100部
(密度0.957g/cm <sup>3</sup> 、メルトイントクス7.0)	
ビニルトリエトキシシラン	5部
ジクミルパーオキサイド	0.5部

上記組成の配合物を均一に分散せしめ、口径4.0mmの一軸押出機に供給し、180°Cで押し出して変性ポリエチレンのペレット(▲)を得た。

た。

高密度ポリエチレン	100部
(密度0.957g/cm <sup>3</sup> 、メルトイントクス7.0)	

ジブチル錫ジラウレート	2.0部
-------------	------

次に上記組成の配合物を同様にしてペレット(△)を得た。

ペレット(▲)	9.0部
---------	------

ペレット(△)	1.0部
---------	------

次に上記組成の配合物を口径6.5mmの一軸押出機に供給し、パイプ状に押出すと共に過酸エチレン-アクリル酸共重合体を主成分とするホットマルト型接着剤(融点120°C)を口径4.0mmの一軸押出機に供給し前記パイプ状押し出しのための金型に食入せしめて該接着剤が外層になるようにして二層パイプを得た。前者は190°Cで2.0kg/hrの押出量で、後者は170°Cで4kg/hrの押出量で成形し外径8.0mm、内径の内厚5mm、外層の内厚1mmの二層パイプを得た。該パイプは1mの長さに切断した。

なお該パイプの熱キャシレン法による架橋率は0%

であつた。

上述の方法により得られた二層パイプを長さ50mの鋼管(SGR 80A)に裏打ちした。

まず該パイプ4本をバンド接着法により接着して、長さ3.2mの長尺二層パイプを得た。なお該バンド接着法の接着条件は加熱温度210°C 加熱時間4.0秒で圧着後6.0秒放冷した後接着力具を取り外した。

次に得られた3.2mのパイプを前記鋼管の内径より小さくなるように圧縮变形せしめ該钢管内に引きこみ、該パイプの一方の口に収集水排出口を設けもう一方の口に水蒸気および圧縮空気の注入装置を接着し、該装置よりゲージ圧力3kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気を1.5分間吹き込み該パイプを膨脹した。そして水蒸気の吹き込み停止と同時に5kg/cm<sup>2</sup>の圧縮空気を2時間吹き込んで冷却し内厚6mmの架橋ポリエチレンパイプで裏打ちされた钢管が得られた。なお水蒸気吹込み中の吹き込み口における温度は130°Cであつた。又加熱膨脹後の変性ポリエチレンの架橋率は熱

キャシレン法により6.5%であつた。

得られた裏打ち钢管はポリエチレンパイプと钢管とポリエチレンパイプは非常によく接着力しており、ポリエチレンパイプは水蒸気加熱前は架橋率0%であつたのが、加熱後は6.5%架橋していることが確認された。

なお架橋率は熱キャシレン法で測定したが、該法はキャシレン中に試料を浸漬し、沸点(140°C)に加熱して24時間抽出する方法であり次式により架橋率を測定した。

$$\text{架橋率}(\%) = \frac{\text{抽出後の乾燥試料の重量}}{\text{抽出前の試料の重量}} \times 100$$

#### 特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 柴田健三